复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0011-05

自发熔渗法制备TiC/NiAl 复合材料和其微观组织特征

高明霞[1], 潘　颐[1,*], F. J. OLIVERIA[2], J. L. BAPTISTA[2], J. M VIEIRA[2]
(1. 浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027; 2. 葡萄牙阿威罗大学 陶瓷与玻璃工程系, 阿威罗 3810-193)

摘　要:　用自发熔化渗透法制备高TiC 含量(～75vol %) 的TiC/ NiAl 复合材料, 研究了渗透温度和渗透时间对TiC/ NiAl 复合材料微观组织形成、硬度及断裂性能的影响。采用XRD 和TEM/ EDS 分析了复合材料的相组成、微观结构和NiAl 相与TiC 颗粒在高温渗透过程中的互溶情况。结果表明: 自发熔渗法是制备致密的TiC/ NiAl 复合材料的有效方法, 适当提高渗透温度, 可大大缩短渗透时间。在完成渗透获得致密组织的前提下, 渗透温度和渗透时间对TiC/ NiAl 复合材料的硬度及断裂韧性无显著影响。NiAl 相和TiC 颗粒结合良好, 是渗透后复合物的仅有组成相。TiC 少量地溶于NiAl, 溶解度随渗透时间增长而增大, 且在TiC 颗粒外层, 发现有少量的Al 和微量的Ni。

关键词:　熔化渗透; 复合材料; 微观组织; 碳化钛; 镍铝金属间化合物
中图分类号:　TB 331　　**文献标识码:** A

PRESSURELESS MELT INFILTRATION PROCESSING AND THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TiC/NiAl COMPOSITES

GAO Mingxia[1], PAN Yi[1,*], F. J. OLIVERIA[2], J. L. BAPTISTA[2], J. M VIEIRA[2]
(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Department of Ceramics and Glass Engineering/ CICECO, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal)

Abstract:　Pressureless melt infiltration was used for preparing high TiC content TiC/ NiAl composites. Effects of the infiltration temperature and time on the microstructure, hardness and fracture toughness of the composites were studied. XRD and EDS/ TEM were used to analyze the phase identification and the solubility of NiAl and TiC in each other. The results show that pressureless melt infiltration is an effective method to fabricate dense TiC/ NiAl composites. The infiltration time can greatly decrease when the infiltration temperature suitably increases. No obvious effect of the infiltration temperature and time on the hardness and the fracture toughness of the composites was found. NiAl and TiC were well bonded, and they are the only two phases in the composites after infiltration. TiC partially dissolved into NiAl phase, and the solubility increased with increasing infiltration time. Little Al and a trace of Ni were detected at the outer layer of TiC.

Keywords:　melt infiltration; composites; microstructure; TiC; NiAl

B2-NiAl 金属间化合物由于其高熔点(1638 ℃)、低密度(5.95 g/cm^3)、较高的杨氏模量(188 GPa)、极高的热导性(在20 ℃～1100 ℃ 之间的热导率为170 W·m^{-1}·K^{-1}～80 W·m^{-1}·K^{-1}) 和极佳的抗氧化性[1], 被认为是非常有潜力的高温材料。但NiAl 金属间化合物塑性和韧性差, 高温强度不足。与陶瓷复合形成NiAl 基复合材料, 被认为可以强化NiAl 并能结合陶瓷和金属间化合物各自的优点, 是一种有前途的制备耐磨、耐高温、耐氧化的复合材料的途径。目前用作强化相的陶瓷相有TiC、ZrO$_2$、Al$_2$O$_3$、TiB$_2$、AlN 等, 常用的制备NiAl 基复合材料的方法有机械合金化[2,3], 热压放热反应合成(HPES)[4,5], 热压[6,7] 和反应合成[8,9] 等。Tuan[6] 等的研究结果表明: NiAl/ Al$_2$O$_3$ 复合

收稿日期: 2003-07-14; 收修改稿日期:2003-12-08
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50272062); 中国-葡萄牙科技部双边科技合作项目资助(国科外字[2001]0180 号和浙科外字[2001]168 号文件)
通讯作者: 潘　颐, 教授, 主要从事复合材料方面的研究　E-mail:yipan@zju.edu.cn

材料具有高于以简单两相混合规则计算而得的强度，复合材料的强度是基体强度、强化相强化强度、界面强度和由于热膨胀不匹配引起的残余应力的复杂组合。含20 %体积分数TiC的NiAl/TiC被发现在常温到1000 ℃范围内，具有比多晶NiAl高的压缩和拉伸强度[5]。但目前在NiAl/陶瓷复合材料的研究工作中，陶瓷相作为强化相，其所占的体积分数大多不超过20 %，而NiAl量过多不能充分保证复合材料高温性能。高陶瓷相含量的陶瓷/NiAl复合材料将充分发挥陶瓷相的高硬度、高熔点的性能，以更适用于耐高温和耐磨等场合。

本文作者采用自发熔化渗透法，一种较成功地用于制备Ni_3Al、FeAl与TiC复合材料的经济实用的方法[10~12]，制备具有高TiC含量(~75vol %)的TiC/NiAl复合材料。并研究了渗透时间和温度对TiC/NiAl复合材料微观组织形成、硬度及断裂性能的影响。采用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和电子能谱(EDS)，分析了复合材料的相组成、微观结构和NiAl相与TiC颗粒在高温渗透过程中的互溶情况。

1　实验过程

实验用的原材料为TiC(TiC$_{0.94}$，C和Ti的原子比为0.94)粉末(德国H. C. Strack公司生产，粒径为1 μm~2 μm)和在自己实验室用真空悬浮炉熔炼的$Ni_{50}Al_{50}$(NiAl)金属间化合物。TiC粉末在2-丙醇中用WC/Co球分散研磨，烘干后经100目筛子过筛，然后在钢模中经32 MPa单向压成型，再经200 MPa等静压，形成尺寸为Φ9 mm×7 mm的预制件。预制件的相对密度用水银法测量，为TiC理论密度(4.93 g/cm^3)的60 %。渗透在氩气气氛的石墨炉中进行。TiC预制件置于一氧化铝坩埚内，适量NiAl小块放在TiC预制件上。考虑到TiC预制件在NiAl熔化渗透以前的加热过程中的烧结(约1600 ℃以前)，用于渗透的NiAl量以TiC预制件的25 %体积计。本实验中所采用的渗透工艺(渗透时间和温度)有：1650 ℃×20 min，1650 ℃×120 min，1700 ℃×20 min，1750 ℃×5 min，1750 ℃×40 min 5种。加热和冷却的速度分别为25 ℃/min和10 ℃/min。渗透后的复合材料用金刚石切割轮纵向切开，经抛光后用金相显微镜(Ziess，Jenaphot 2000，德国)进行组织分析。硬度用维氏压痕法(载荷为98 N)表征。断裂韧性采用Evans模型[13]。

$$K_c = Hv\ D/2\ \left(\frac{E}{Hv}\right)^{0.4} 10^{f(x)},\quad x = \log_{10}\frac{c}{D/2},$$

$$f(x) = -1.59 - 0.34x - 2.02x^2 + 11.23x^3 - 24.97x^4 + 16.23x^5,$$

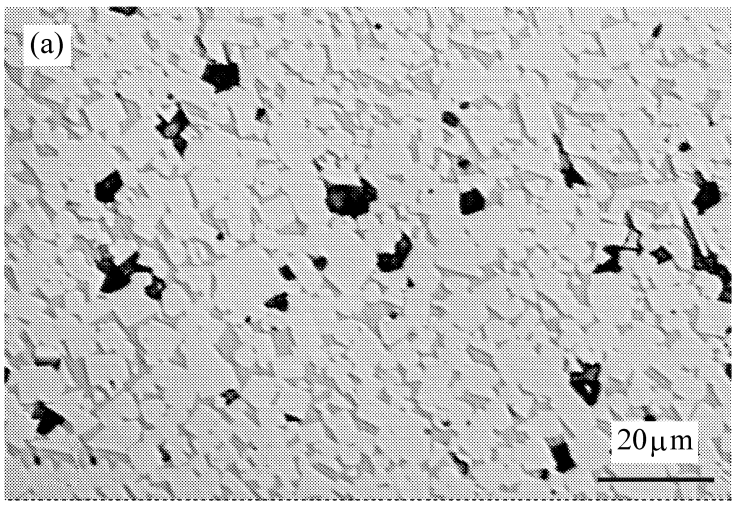
式中：K_c是断裂韧性；Hv是维氏硬度；D是维氏法压痕对角线长度；E是复合材料的杨氏模量；c是二分之一的两相对压痕角裂纹尖与尖之间的长度。该模型适用于c/(D/2)在1.5~7之间甚至更大的范围。本实验中维氏压痕的对角线和角裂纹长度在金相显微镜下测量(用Quanti met 500+软件)，c/(D/2)在2.4~3.2之间。复合材料的杨氏模量采用Ravichandran[14]的混合规则方法计算，采用的NiAl和TiC的杨氏模量分别为188 GPa和430 GPa。硬度和断裂韧性值都为试样上至少5个不同测量点的平均值。用XRD(Rigaku，Geigerflex/D)对复合材料进行相组成分析。复合物微观结构和NiAl与TiC两相的微区化学成份用透射电子显微镜(TEM，Hitachi，H-9000NA，日本)和能量散射谱仪(EDS，Rontec)进行观察分析和测量。

2　实验结果和分析

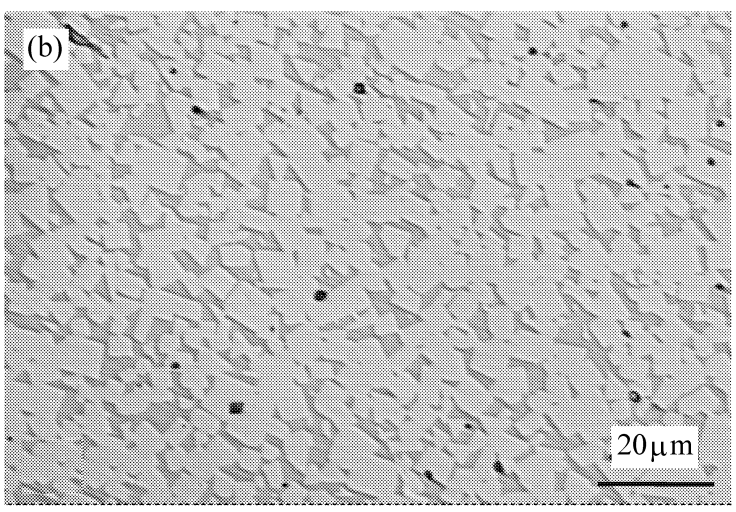
2.1　渗透工艺对组织形成的影响

采用上述5种渗透工艺，NiAl都已达到整个TiC预制件高度(~7 mm)。经1650 ℃×20 min，1650 ℃×120 min和1700 ℃×20 min渗透后，NiAl金属间化合物略有剩余，1750 ℃×5 min和1750 ℃×40 min 2种工艺渗透后，NiAl全部渗入TiC预制件。图1(a)~图1(c)是不同渗透工艺下TiC/NiAl复合材料的金相组织。图中浅色的相为TiC颗粒，灰色的相为NiAl。从图1(a)可以看到：在1650 ℃，渗透已经发生，但经20 min渗透复合物中还存在相当的未被NiAl填满的空隙。在此同样的温度下充分延长渗透时间至120 min，NiAl与TiC可形成致密的组织(见图1(b))。在1700 ℃渗透20 min后复合物中还有一些如图1(a)的微观空隙，但数量上略少。而提高渗透温度50 ℃至1750 ℃，只经5 min保温，NiAl已渗入所有空隙，与TiC形成致密的组织(见图1(c))，且NiAl相和TiC颗粒之间结合紧密，没有间隙。经1750 ℃保温40 min后复合物的组织与图1(c)无明显区别，不再列出。可见，在较低的温度下渗透，需较长的渗透时间，适当提高渗透温度可大大提高NiAl与

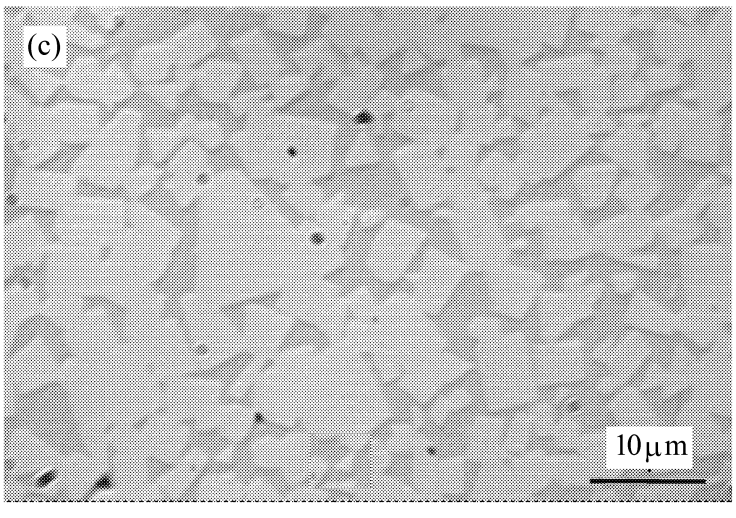
TiC 的浸润性，大大缩短渗透时间。从图1(a) ～图1(c) 可知，大量的 TiC 颗粒已在渗透前的加热过程中被烧结成网状，这种网状结构在渗透后相当程度地被保留下来。与 TiC 颗粒的初始尺寸相比，相当数量的 TiC 粒子在烧结和渗透过程中发生了长大。XRD 相分析结果表明：NiAl 与 TiC 是复合物中仅有的组成相，渗透过程中没有形成新相。



(a) 1650℃×20 min



(b) 1650℃×120 min

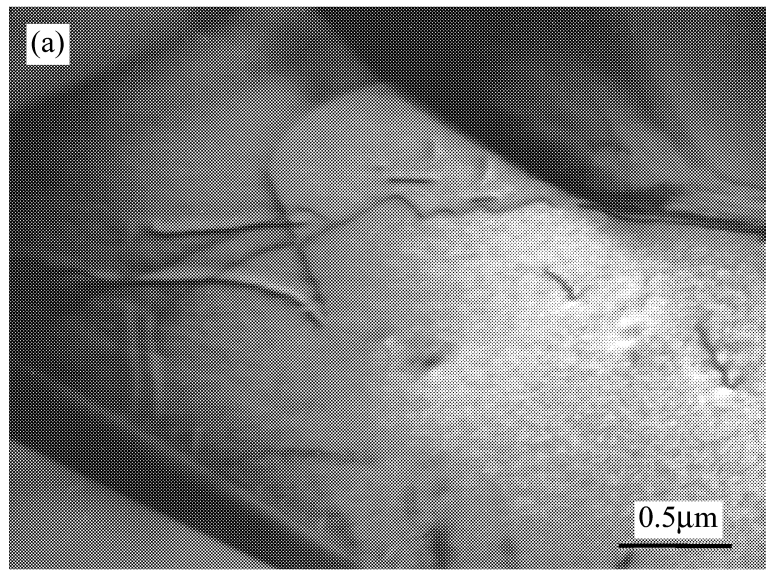


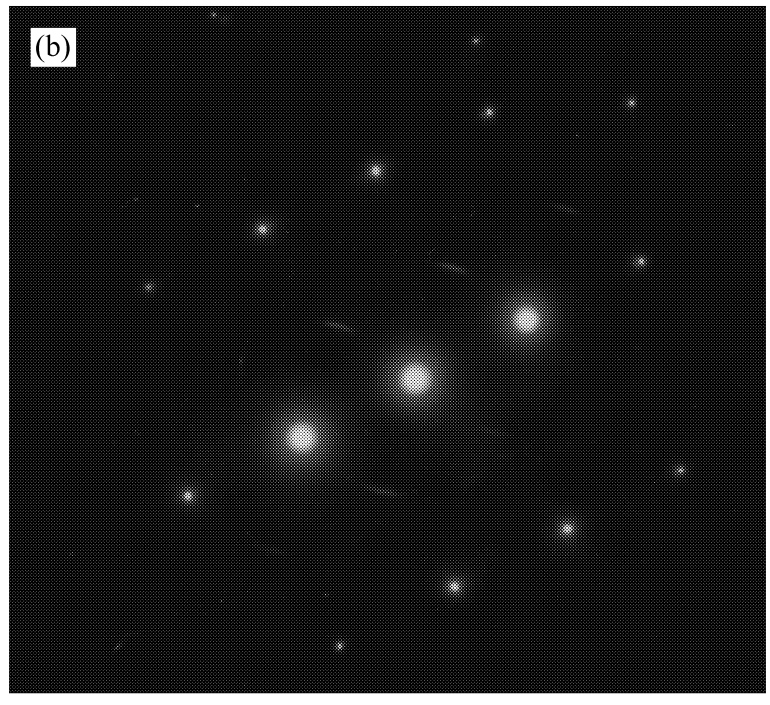
(c) 1750℃×5 min

图1　不同渗透温度和渗透时间条件下 TiC/ NiAl 复合材料的金相组织

Fig. 1　Optical micrographs of TiC/ NiAl composites prepared by different infiltration temperatures and times

图2(a) 和图2(b) 分别为 TiC/ NiAl 复合物(1750℃×40 min 渗透) 的 TEM 形貌和该成像条件即 NiAl 晶粒$<11\bar{3}>$方向的电子衍射图。NiAl 相中存在少量孤立的位错，其形貌和密度与 Ghosh[15] 所报道的在慢冷的无热应力的纯 NiAl 单晶在<110> 方向的位错形貌相类似。尽管两者的衍射方向不同，但都不在使位错对比消失的方向。可以认为在 TiC/ NiAl 复合物中的残余应力或热应力很小。虽然 NiAl 和 TiC 的热膨胀系数(分别为 $15.1\times10^{-6}K^{-1}$ 和 $7.7\times10^{-6}K^{-1}$) 相差很大，但由于 NiAl 合金的高热导率(70 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ ～80 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)，NiAl 相在渗透后的冷却过程中并没有受 TiC 的制约而形成很大的热应力，从而 NiAl 相中没有形成高密度的位错。





(a) Dislocation morphologies of NiAl in $<11\bar{3}>$ orientation; (b) Micro-diffraction pattern of NiAl in $<11\bar{3}>$ orientation

图2　TiC/ NiAl 复合物(1750℃×40 min 渗透) 在 NiAl $<11\bar{3}>$ 方向的明场 TEM 照片和相应的 NiAl 晶粒电子衍射花样

Fig. 2　Bright field TEM micrograph of TiC/ NiAl composite (prepared by 1750℃×40 min infiltration) in $<11\bar{3}>$ NiAl orientation and the corresponding micro-diffraction pattern of NiAl

2.2　硬度和断裂韧性

不同制备条件下形成的 TiC/ NiAl 复合材料的维氏硬度、断裂韧性及杨氏模量见表1。复合物中的 TiC 含量从实际的用量计算而得。

表1　不同渗透温度和时间条件下TiC/NiAl 复合材料的力学性能

Table 1　The mechanical properties of TiC/NiAl composites prepared at different infiltration temperatures and times

Sample	Infiltration time and temperature	Vol % TiC	Vickers hardness / GPa	Fracture toughness /(MPa · $m^{1/2}$)	Young's modulus / GPa
1	1650 ℃×20 min	~85	11.1	6.9	390
2	1650 ℃×120 min	80	11.4	6.4	370
3	1700 ℃×20 min	~80	11.8	6.7	370
4	1750 ℃×5 min	75	10.8	6.1	360
5	1750 ℃×40 min	75	11.0	6.2	360

从表1 可知在上述渗透条件下，复合材料的硬度和韧性基本保持在同一水平，渗透时间和温度对该材料的硬度和韧性无显著影响。经1650 ℃×20 min 和1700 ℃×20 min 渗透后的复合物虽然组织中存在一定量的微观空洞，但并未造成材料的断裂韧性和硬度的下降。图3 是一经1650 ℃×20 min 渗透的TiC/NiAl 复合材料的维氏压痕，从图中可知显微空洞并未加剧维氏压痕角裂纹的扩展。复合物中TiC 体积分数少量的不同对材料的硬度也无显著影响。比较用相类似的维氏压痕法得到的TiC 的断裂韧性(1.5 MPa · $m^{1/2}$ ~3.6 MPa · $m^{1/2}$ [16])，可知该高TiC 含量的TiC/NiAl 复合材料具有远高于TiC 的断裂韧性。而多晶NiAl 的断裂韧性为4 MPa · $m^{1/2}$ ~6 MPa · $m^{1/2}$ [1]。可见，这种在微观结构上NiAl 相和TiC 各自在很大程度上具有三向连续的网状组织(图1(a)、图1(b) 和图1(c))已得到较大的韧化。这个结果与Klassen 等[17] 在Ni_3Al/Al_2O_3 系统中所得到的金属间化合物相和陶瓷相在三个方向都形成连续网状的复合材料具有较高的韧性相一致。

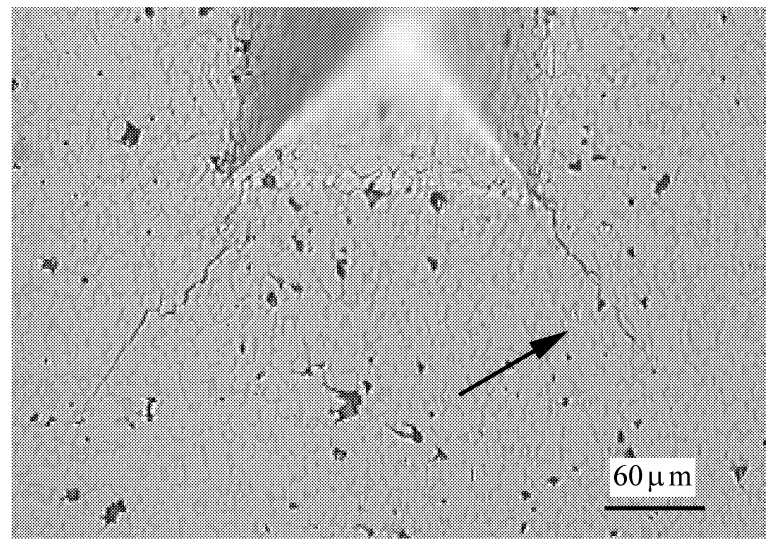


图3　经1650 ℃×20 min 渗透的TiC/NiAl 复合材料的维氏压痕，显微空洞(如箭头所示)并未加剧维氏压痕角裂纹的扩展

Fig. 3　Optical micrograph of Vickers indentation in the TiC/NiAl composite prepared by 1650 ℃×20 min, the micropore (as shown by the arrow) not enlarging the propagation of the indentation crack

2.3　NiAl 和TiC 两相微区化学成份

为得到NiAl 和TiC 两相在渗透过程中的互溶情况，对采用1750 ℃×5 min 和1750 ℃×40 min 渗透的复合物在透射电子显微镜下用能量散射谱仪对NiAl 和TiC 进行微区成份分析。从TiC 颗粒的中心到边缘和NiAl 相的中部到边缘进行多个点的测量，每个样品至少测量三个不同区域。结果表明：TiC 在渗透过程中少量地溶于NiAl，Ti 含量从NiAl 相边缘(靠近TiC 颗粒)到中部(远离TiC 颗粒)没有呈明显的梯度，基本均匀。具体测量结果见表2，表中数值为多个区域多个测量点的平均值。表2 还显示，在相同的渗透温度条件下，延长渗透时间会增加TiC 在NiAl 中的溶解度。此外，本试验在距边界0.5 μm~1.0 μm 的TiC 颗粒的外层也测到有少量的Al 和微量的Ni(表2)(TiC 中部几乎没有Ni 和Al)，不同于Subramaniam 等[11] 和Plucknett 等[12] 在熔渗法制备的FeAl/TiC 和Ni_3Al/TiC 复合物中，没有在TiC 相中检测到金属间化合物(FeAl，Ni_3Al)的溶入。Kerans 等[18] 曾报道了在热压的Al/TiC_{1-x} 和Ni/TiC_{1-x} (x = 0.35，0.7，0.85，0.98) 复合物中，有3 wt % 的Al 溶于碳不足的$TiC_{0.35}$，但Al 不溶于碳较充足的$TiC_{0.7}$，$TiC_{0.85}$，$TiC_{0.98}$，Ni 不溶于任何的TiC_{1-x} (x = 0.35，0.7，0.85，0.98)。本文中虽然采用高碳含量的$TiC_{0.94}$，但也有可能在渗透过程中，TiC 中的C 比Ti 更容易溶入NiAl，导致TiC 颗粒的外层贫碳，从而有条件使Al 原子溶入TiC 的外层。与上述Kerans 等的研究基本一致，Ni 几乎不溶于TiC。但也不排除由于NiAl 金属间化合物与纯Al 和纯Ni 在本身性质上的不同，从而有少量的Al 和微量的Ni 从NiAl 溶入TiC。NiAl 和TiC 两相适量的互溶，有助于获得良好的界面结合，提高界面强度。

表2 不同渗透时间下TiC/NiAl 复合材料中NiAl 和TiC 相的化学成份(at%)

Table 2 The nominal micro-compositions of NiAl phase and TiC grains of TiC/NiAl prepared by different infiltration times (at%)

Infiltration parameters	Positions	Ti	Ni	Al
1750℃×5 min	Outer layer (0.5μm～1.0μm) of TiC	98.7	0.4	0.9
	Center area of TiC	99.5	0.2	0.3
	NiAl	1.2	48.5	50.3
1750℃×40 min	Outer layer (0.5μm～1.0μm) of TiC	98.5	0.4	1.1
	Center area of TiC	99.4	0.2	0.4
	NiAl	2.2	48.5	49.3

3 结 论

液态 NiAl 和多孔 TiC 预制件有良好的浸润性，可用自发熔化渗透法制备致密的结合良好的高 TiC 含量的 TiC/ NiAl 复合材料。适当提高渗透温度，可大大缩短渗透时间。在较低的温度下延长渗透时间同样可得致密的复合物。在获得致密的组织的条件下，渗透温度和渗透时间对 TiC/ NiAl 复合材料的硬度及断裂性能均无显著影响。NiAl 相和 TiC 相是复合物中仅有的组成相，并在很大程度上各自形成连续的网状组织，这种组织具有较高的韧性。NiAl 相中存在少量的位错。TiC 和 NiAl 少量地互溶，这有利于获得较强的界面结合。

参考文献:

[1] 陈国良，林均品. 有序金属间化合物结构材料[M]. 北京：冶金工业出版社，1999. 231-235.

[2] Krivoroutchko K, Kulik T, Matyja H, et al. Solid state reaction in Ni-Al-Ti-C system by mechanical alloying [J]. J Alloy and Compound, 2000, 308(8): 230-236.

[3] 肖 旋，尹 涛，陶 冶，等. 用反应球磨法制备 NiAl-TiC 复合材料[J]. 材料研究学报，2001, 15(4): 439-444.

[4] Guo J T, Jiang D T, Xing Z P, et al. Tensile properties and microstructure of NiAl-20 TiB_2 and NiAl-20TiC in situ composites [J]. Materials & Design, 1997, 18(4-6): 357-360.

[5] Xing Z P, Guo J T, Han Y F, et al. Microstructure and mechanical behavior of NiAl-TiC in situ composite [J]. Metall Mater Trans A, 1997, 28(4): 1079-1087.

[6] Tuan W H, Chou W B, You H C. The effect of microstructure on the mechanical properties of Al_2O_3-NiAl composites [J]. Mater Chem Phy, 1998, 56(10): 157-162.

[7] Barinov S M, Evdokimov V Y. Zirconia-toughening of nickel and aluminide [J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(3): 801-804.

[8] Lu Y X, Tao C H, Xie M L, et al. Microstructure and compression properties of TiC_P/ NiAl (Fe) fabricated by reactive compocasting technique [J]. Materials Letters, 1997, 32(10): 365-368.

[9] Whittenberger J D, Arzt E, Luton J M. 1300 K compressive properties of a reaction milled NiAl-AlN composite [J]. J Mater Res, 1990, 5(12): 2819-2827.

[10] Pan Y, Sun K W. Preparation of TiC/ Ni_3Al composites by upward melt infiltration [J]. J Mater Sci Tec, 2000, 16(4): 387-392.

[11] Subramaniam R, Scheneibel J H, Alexander K B, et al. Iron aluminide-titanium carbide composites by pressureless melt infiltration- microstructure and mechanical properties [J]. Scr Mater, 1996, 35(5): 583.

[12] Plucknett K P, Becher P F, Subramanian R. Melt-infiltration processing of TiC/ Ni_3Al composites [J]. J Mater Res, 1997, 12(10): 2515-2517.

[13] Evens A G. Fracture Mechanic Applied to Brittle Materials [M]. Edited by Freiman S W. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1979. 112-135.

[14] Ravichandran K S. A simple model of deformation behavior of two phase composites [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(4): 1113-1123.

[15] Ghosh B, Crimp M A. Study of dislocations in NiAl through the use of in situ straining in transmission electron microscopy [J]. Mater Sci Eng, 1997, A239-240(12): 142-149.

[16] Maerky C, Guillou M O, Henshall J L, et al. Indentation hardness and fracture toughness in single crystal $TiC_{0.96}$ [J]. Mater Sci Eng, 1996, A209(5): 329-336.

[17] Klassen T, Gunther R, Dickau B, et al. Processing and properties of intermetallic/ ceramic composites with interpenetrating microstructure [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2504-2506.

[18] Kerans R J, Mazdiyasni K S, Ruh R, et al. Solubility of metals in substoichiometric TiC_{1-x} [J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(1): 34-38.